




METHOD FOR REMOVING CONTAMINANT FROM BASE

Patent number: JP8252549
Publication date: 1996-10-01
Inventor: MONTEI EI DAGURASU
Applicant: TEXAS INSTRUMENTS INC
Classification:
- international: *B08B3/12; B08B7/00; H01L21/306; B08B3/12; B08B7/00; H01L21/02; (IPC1-7): B08B7/00; G03F1/08; H01L21/027; H01L21/304*
- european:
Application number: JP19960010641 19960125
Priority number(s): US19950378438 19950126

Also published as:

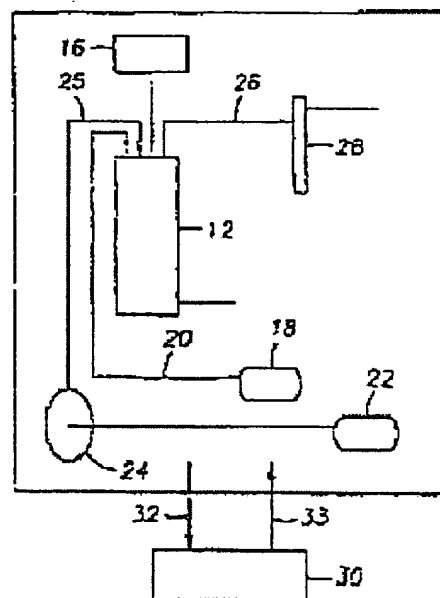
 EP0726099 (A2)
 EP0726099 (A3)
 EP0726099 (B1)

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8252549

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable removing film-shaped contaminants of and fine particles in a single process by changing temperature of a substrate and contaminants and putting sufficient time for removing the contaminants in a process for removing the contaminants by bringing a substrate into contact with a dense phase gas in a clean vessel at a specific pressure. **SOLUTION:** The substrate is arranged in a chamber 12, the chamber 12 is filled with a cleaning gas (an inert gas) from a reservoir 22 and inside of the reservoir 22 is purged. Then temperature in the chamber 12 is controlled by control of an external electric heater by means of a power unit 16 and by a cooling agent supplied to a jacket system from the reservoir 18. That is, the temperature is adjusted at or above a critical temperature of the cleaning gas. Inside of the chamber 12 is pressurized by a pump 24 to or above a critical pressure of the dense phase gaseous cleaning fluid. After arriving at or above the critical pressure, the chamber 12 is maintained at a definite pressure by linking-operating the pump 24. Meanwhile a discharging line 26 is opened to continuously flow the dense fluid through the chamber 12.



Family list

6 family members for:

JP8252549

Derived from 4 applications.

[Back to JP8252549](#)

- 1 Method of removing surface contamination**
Publication info: **DE69610652D D1** - 2000-11-23
- 2 Method of removing surface contamination**
Publication info: **DE69610652T T2** - 2001-05-10
- 3 Method of removing surface contamination**
Publication info: **EP0726099 A2** - 1996-08-14
EP0726099 A3 - 1996-09-11
EP0726099 B1 - 2000-10-18
- 4 METHOD FOR REMOVING CONTAMINANT FROM BASE**
Publication info: **JP8252549 A** - 1996-10-01

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

特開平8-252549

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 8 B 7/00			B 0 8 B 7/00	
G 0 3 F 1/08			G 0 3 F 1/08	X
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/304	3 4 1 D
21/304	3 4 1		21/30	5 0 3 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-10641

(22) 出願日 平成8年(1996)1月25日

(31) 優先権主張番号 08/378438

(32) 優先日 1995年1月26日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000879

テキサス インスツルメンツ インコーポ
レイテッドアメリカ合衆国テキサス州ダラス, ノース
セントラルエクスプレスウェイ 13500

(72) 発明者 モンティ エイ ダグラス

アメリカ合衆国 テキサス州 75019 コ
ッペル フード ドライヴ 627

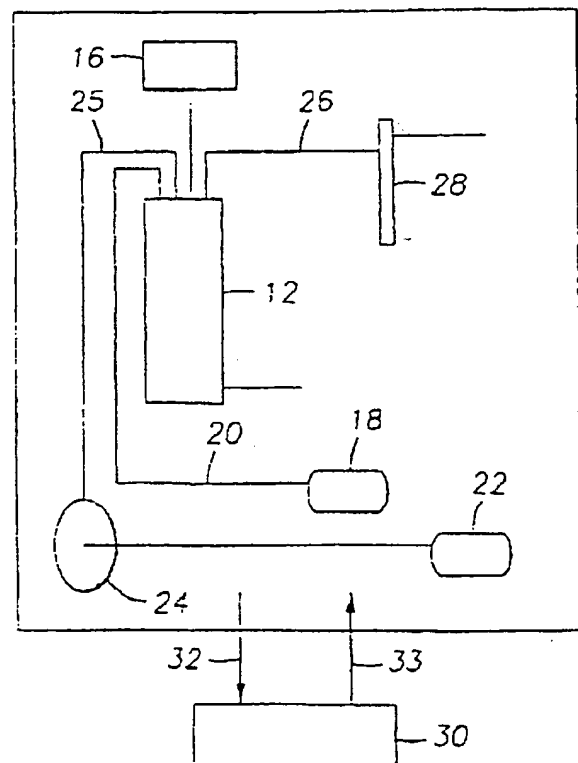
(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54) 【発明の名称】 基板から汚染物を取り除く方法

(57) 【要約】

【課題】 単一の工程で基板から汚染物を取り除く工程を開示する。

【解決手段】 清浄されるべき基板は、高密度の相ガスと、その臨界圧以上の圧力で接触する。汚染物および基板と接触する高密度の流体の温度を選択的に変化することによって、汚染物および基板と接触する高密度の相ガスの密度が変化する。汚染物および基板は、高密度の相ガスにより吸光されない照射で繰り返して照射される。照射により汚染物及び／又は基板の温度が上昇し、汚染物と接触する高密度の相ガスにおける温度変化および結果として生じる密度変化に選択的に影響する。密度の変化により、微粒子の汚染物、特に1/2ミクロンよりも小さい汚染物を基板の表面から移動させる。高密度の流体のこの密度変動は、異なる溶剤を用いる必要なく、基板から様々な汚染物を取り除く。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板から汚染物を取り除く方法であって、

- (a) 前記汚染物を含む前記基板を清浄容器に配置し；
- (b) 前記清浄容器において、高密度の相ガスの臨界圧以上の圧力で、前記汚染物を含む前記基板を、前記高密度の相ガスに接触し；
- (c) 一つ以上の前記汚染物を取り除くのに十分な時間にわたって、前記基板および前記汚染物の温度を変化することによって前記基板および前記汚染物に接触する前記高密度の相ガスの密度を変動するステップを有する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基板を清浄する高密度の相ガス(dense phase gases)に関し、特に複合材料およびハードウェアを含む様々な基板の清浄を向上させるために、高密度の相ガスまたはガス混合物の密度を変化させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の溶剤促進清浄工程が、大気汚染およびオゾン層破壊の問題により再評価されている。さらに、最近の環境法は、これらの工程に多くの有機溶剤を使用することを禁じ、またこれらを使用することに厳格な制約に従うことを義務づけている。今日では、従来の溶剤促進分離工程に関する環境的な危険性および環境にかかるコストにより、工業に対してより安全で且つコストパフォーマンスのよい代替のものが必要とされる。様々な材料を清浄する高密度の相ガスまたはガス混合物の使用は、上述の溶剤を用いる清浄工程に代わるものとして検討されてきた。高密度の相ガスは、超臨界または亜臨界条件において圧縮されたガスであり、液体程度の密度を有するものである。これらの高密度の相ガスまたはガス混合物は、高密度流体と呼ばれる。n-ヘキサンまたは1,1,1-トリクロロエタンのような有機溶剤と異なり、高密度流体は、低い表面張力、低粘度および変動する溶質運搬容量等の独自の物理的および化学的特性を示す。圧縮ガスの溶剤特性は良く知られている。無機塩は、臨界のエタノールおよびエーテルにおいて溶解される。臨界の二酸化炭素におけるナフタレンおよびフェノール等の有機物の溶解度が、圧力とともに増加する。多くの有機化合物は、液化した二酸化炭素において完全な相溶性を示す。

【0003】 表面汚染物は、サブミクロンから人間の視覚で観察できる小粒の大きさの範囲の個々の物質を含む。そのような汚染物は、細かいダスト、あるいは汚れた粒子、あるいは炭素ないしは酸素のような要素で構成される望ましくない分子である。粒子を表面に接着する働きをする力は、主に、(a) ファンデルワールス力および他の静電力と、(b) 毛管凝縮接着力と、(c) 粒

子と表面の間に堆積する不揮発性汚染物の三つであるが、その部分は、低エネルギー核形成部として作用する。液体溶剤と対照的に、高密度の相ガスは、ガスの拡散率および粘度、さらには液体の密度を示す流体であると期待されるものであり、非常に小さい物理的な領域に浸透する独特の能力によって、上述の後者の二つの力による粒子-表面の接着力を消失させることができる。液体-固体界面に関係する表面張力は、液体が小さい物理的領域(例えば、隙間および高いアスペクト比のギャップ、接触する二つの固体間の狭い領域等)に浸透するのを妨げ、それらの物理的領域は、制約、すなわち界面表面張力がないガスにより容易にアクセスできる。後者の二つの接着力を除いて、残りの静電接着力は、単純な乱流ないしは攪拌により打ち消すことができる。しかしながら、例えば5ミクロンより小さい粒子に対しては、境界層の問題により粒子が物理的に攪拌されるのを制限され、そのような汚染物を取り除くのが困難となる。

【0004】 一定の場合において、表面汚染物の存在により、基板の設計された目的に対して、汚染された基板は効率を損ねもしくは動作不能となる。例えば、ある正確な科学測定装置において、装置の光学レンズまたはミラーが極微小の表面汚染物により被覆されると、正確度が損なわれる。同様に、半導体においても、小さい分子の汚染物による表面欠陥は、半導体マスクもしくはチップを価値のないものとする。石英半導体マスクにおける分子の表面欠陥の数を僅かでも減少させることにより、半導体チップの生産歩留りが大きく改良される。同様に、回路層がウェハ上または堆積層の間に堆積される前に、炭素または酸素のような分子の表面汚染物をシリコンウェハの表面から取り除くことにより、製造されるコンピュータチップの質が改善される。レーザー組立体および宇宙船組立体のような電子光学装置は、一般に、複数の汚染物により汚染された様々な内部および外部幾何学的構造を有する多くの異なる材料から構成される。高度に複合的で精密な組立体は、“複合ハードウェア”として分類することができる。複合ハードウェアから汚染を取り除く従来の清浄技術は、組立の各段階で清浄することを必要とする。さらに、従来の溶剤促進清浄技術における上述の問題に加えて、組立工程中のいかなる段階でも、複合ハードウェアを再汚染する問題がある。そのような再汚染により、分解、清浄および再組立という工程が必要となる。

【0005】 従って、一回の工程で基板の表面から汚染物、特に膜のような汚染物や1/2ミクロンよりも小さい粒子等を取り除くのに適した、代替の清浄工程に関する必要性が存在する。

【0006】

【発明の概要】 本発明によると、一回の工程で基板から異なる種類の汚染物を取り除くことが可能な清浄工程を提供する。この工程は、特に、オイル、グリース、フラ

ックス残余物等の膜状汚染物および1/2ミクロンより小さい粒子を取り除くのに非常に適している。特に、本発明は基板から汚染物を取り除く工程を提供し、この工程は：

- (a) 清浄容器に前記汚染物を含む前記基板を配置し；
- (b) 前記清浄容器における高密度の相ガスの臨界圧に等しいかもしくはそれより大きい圧力で、前記汚染物を含んだ前記基板を前記高密度の相ガスに接触させ；
- (c) 一つ以上の前記汚染物を取り除くのに充分な周期で前記基板および前記汚染物の温度を変化することにより、前記基板および前記汚染物に接触する前記高密度の相ガスの密度を変動するステップを有する。

本発明は、清浄されるべき基板が、高密度の相ガスと、高密度の相ガスの臨界圧に等しいかもしくはそれより大きい圧力で接触する工程に基づいている。高密度の相ガスの密度は、汚染物及び／又は処理する基板の表面に接触する高密度流体の温度を変化することにより、高い密度と低い密度の間で変動される。

【0007】この工程は、一回の工程において基板から汚染物を取り除く。清浄されるべき基板は、高密度の相ガスの臨界圧またはそれ以上の圧力で高密度の相ガスと接触する。汚染物および基板に接触する高密度の相ガスの密度が、汚染物および基板に接触する高密度の流体の温度を選択的に変化することによって、変動されずなわち変化される。少なくとも50グラム／リットルの密度変動ないしは変化が好ましく、特に、少なくとも100グラム／リットルの変動ないしは変化が好ましい。温度の最小の変化に対する密度の最大の差は、使用する各々の高密度流体の臨界点の回りで動作することによって達成される。汚染物および基板が、高密度の相ガスにより吸光されない照射により周期的に照射されるか、汚染物及び／又は基板の吸光が、高密度の相ガスの吸光よりも好ましくは少なくとも2倍ほど大きい。この周期的な方式は、段階的であり、ランプ式あるいはパルス式である。照射は、汚染物及び／又は基板の温度を上昇するのに用いられ、汚染物に接触する高密度の相ガスの温度変化および結果的な密度変化に選択的な影響を与える。高密度の相ガスの大部分は、実質的に影響を受けない。密度の変化は、特に1/2ミクロンより小さい微粒子の汚染物を基板表面から移動させる。さらに、各密度において、高密度の相ガスが、異なる凝集エネルギー密度または溶解度特性を処理する。従って、この高密度流体の密度を変動することは、異なる溶剤を用いる必要なく基板からの様々な汚染物を取り除く。選択される照射の種類が、高密度の相ガス、汚染物および基板に依存する。代わりに、ドーパントが、汚染物及び／又は基板に結合し接着する高密度ガス相に加えられることができる。ドーパントは、照射に高感度であり、汚染物及び／又は基板を加熱する。ドーパントは、物理的に汚染粒子の質量すなわち大きさを増加し、“ミセル型”要素を形成するこ

とにより表面分離を促進して、基板への結合力を打ち消す。密度が変動することによる部分的な攪拌も、汚染物の除去に貢献する。ドーパントは、清浄作業の最後に高密度の相ガスで取り除かれるか、ドーパントを含んだ高密度の相ガスを取り除きながら更なる高密度の相ガスを加えることによって取り除かれる。

【0008】さらに、例えば機械的な又は超音波攪拌による全体的な攪拌が、基板の表面から一旦分離された汚染物の除去に利用される。従って本発明の代替的な実施例において、超音波または機械的エネルギーが、清浄工程の間に加えられる。超音波または機械的エネルギーは、高密度の相ガスを攪拌し、汚染物の除去を向上させる。超音波エネルギーは、基板表面を攪拌し、汚染物を除去するのに役立つ。さらに本発明の別の実施例において、ドーパントが、汚染物及び／又は基板に付着する高密度の相ガスに加えられ、またドーパントは、照射に高感度で、汚染物を加熱し、続いて汚染物の除去を向上するために、高密度の相ガスを加熱する。本発明の上述のおよび多くの他の特徴および付随する利点が、添付図面を考慮して、以下の発明の実施の形態を参照して理解されるであろう。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる高密度の相ガスが、清浄される基板の物理的ないしは化学的特性を劣化させない温度および圧力で臨界状態の流体に変換されるすなわち液化する既知のガスを含む。これらのガスは、制限する意味ではないが代表的には、(1)メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、プロピレン等の炭化水素；(2)テトラフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ヘキサフルオロド硫黄およびペルフルオロプロパン等のハロゲン化炭化水素；(3)二酸化炭素、アンモニア、ヘリウム、クリプトン、アルゴンおよび亜酸化窒素等の無機物質；

(4)それらの混合物を含む。本明細書中で使用される用語“高密度の相ガス”は、そのような高密度の相ガスの混合物を含むことを意図する。微粒子の汚染物を取り除くように選択される高密度の相ガスは、標的である汚染物の溶解性に近似する溶解性を有するように選ばれる。例えば、水素結合が汚染物の内部凝集エネルギーすなわち安定性の大きな割合を占めている場合に、選ばれた高密度の相ガスは、溶媒和作用を生じさせるために、少なくともいくつかの水素結合力を処理しなければならない。ある場合において、二つ以上の高密度の相ガスの混合物が、所望の溶解特性を有するために作り出される。選択された高密度の相ガスは、基板に加えられるべき照射を吸光してはならないか、汚染物及び／又は基板よりも遅い速度で照射を吸光しなければならない。選択された高密度の相ガスは、清浄される基板と相溶性(compatible)でなければならない、低コストで、高い保健および安全性の評価を有する。

【0010】本発明を実践する際に、二酸化炭素が、安価で毒性を持たないため、高密度の相ガスとして好ましく使用される。二酸化炭素の臨界温度は、およそ305 ケルビン（約32℃）であり、臨界圧は72.9アトムである。二酸化炭素の状態図が図1に説明されている。臨界点より上の圧力で、二酸化炭素の相が、305 ケルビン（K）の臨界温度以上あるいは以下の温度変化に伴って生じる密度の変化により、液相および臨界流体相の間で変動する。さらに、臨界点の近くで、温度の小さい変動が、密度の大きな変動を引き起こす。本発明によると、汚染された基板が、一つの高密度の相ガスまたはガス混合物に接触して位置している。汚染物及び／又は基板に接触する高密度の相ガスの溶解度パラメータが、様々な汚染物を取り除くことができる溶剤のスペクトルを与えるために変動する。さらに、微粒子の汚染物に接触する高密度の相ガスの体積変化（すなわち、密度）により、高密度の相ガスが、基板の表面から汚染物を取り上げ、分離する。この密度および溶解度パラメータの変動は、高密度の相ガスの臨界圧又はそれ以上の比較的一定のレベルの圧力を維持する間に、汚染物及び／又は基板に接触する高密度の相ガスの温度を変化することによって達成される。汚染物及び／又は基板に接触する高密度の相ガスの温度は、その照射の種類、照射時間及び／又は照射照度を変えることにより変化される。

【0011】高密度の相の二酸化炭素の温度を300 Kから320 Kに増加することにより、ガス溶解度パラメータがおおよそ2.4メガパスカル^{1/2}（MPa^{1/2}）から1.2MPa^{1/2}に変化する。（米国特許第5,013,366号を参照されたい。）溶解度パラメータの変化は、高密度の相ガスの溶解特性を変化させる。従って、本発明によると、高密度の相ガスが単一の処理工程で種々の化学組成物の様々な汚染物を溶解し又は取り除くことができる溶解特性を変化させるために、高密度の相ガスの溶解特性が制御される。別個の溶剤のスペクトルが、単一の高密度の相ガス又はガス混合物により与えられる。高密度の相ガスの溶解度パラメータは、汚染物を取り除くために汚染物の溶解度に適合される。また、高密度の相ガスの溶解度パラメータは、基板を膨潤するために基板の溶解度に適合する。図1を参照して、100バー(bar)で高密度の相の二酸化炭素の温度をおおよそ300 Kから320 Kに増加すると、密度がおおよそ725グラム／リットルから550グラム／リットルまで変化する。この比較的急速に生じる密度差は、基板の表面から微粒子の汚染物を引き上げ、分離する。このことは、おおよそ1／2ミクロンの大きさの微粒子の汚染物ないしはそれより小さい汚染物に対して特に有効である。

【0012】さらに、臨界領域、すなわち臨界温度を超える高密度の相ガスが、液体よりも僅かに低い密度、粘度および拡散率を有し、それらの値は典型的にはガスに関して近いものであり、そのような高密度の相ガスは、

従来の溶剤よりも有用であり、基板の表面から抽出され且つ取り除かれるべき汚染物の微視的特徴部に浸透する。微粒子については、そのような微視的特徴部の中の高密度の相ガスが、膨張し、基板から微粒子を動かす。膜については、膜がそのような微視的な特徴部から十分に素早く抜け出れない場合に、膜と基板の間の高密度の相ガスが、個別的に膜にふくれを生じさせてこわす。そのような状態において、弱められた膜は、高密度の相ガスの溶解特性に対して一層敏感になる。別の有機的、無機および元素の膜汚染は、高密度の相ガスの溶解特性の変化、および密度を変化することにより生じる局所に限定された乱流ないしは攪拌により取り除かれる。密度および溶解度パラメータを変動することは、本発明によると、汚染物及び／又は基板に接触する高密度の相ガスの温度を段階的に、ランプ式にもしくはパルス式に変化することにより達成される。この温度変化は、汚染物及び／又は基板を照射することにより生じる。臨界圧よりも大きい一定圧力で、温度が、好ましくはT_cより高い点まで上昇し、それからT_cより高い開始温度まで下がる。このサイクルは、所望のレベルの清浄度を実現するのに必要なだけ繰り返される。図1において、温度が変化すると、高密度の相ガスが異なる溶解特性を有する、すなわち、異なる溶剤がそれぞれの温度に存在する。結果的に、様々な汚染物が、この溶剤スペクトルによって取り除かれることができる。T₂ > T₁ の関係をもつて、T₁ からT₂ への変化およびさらにT₁ に戻る変化を、本明細書では“温度サイクル”と呼ぶ。基板及び／又は汚染物の温度サイクルに対する開始点及び／又は終了点は、臨界温度より高い温度、またはそれより低い温度、またはそのものであることができる。本発明によると、汚染物の除去のレベルを増大させるために、温度サイクルは、必要ならば複数回繰り返される。それぞれの連続する照射サイクルおよび結果の温度サイクルは、より多くの汚染物を除去する。本発明の温度サイクルにより生じる密度変動サイクルが、汚染物の浮遊および界面相の移動、汚染物の熱的分離、および極小気泡の形成を向上させることによって、汚染物の除去に対する改良を行う。

【0013】密度変動サイクルが繰り返される時間数、サイクル中の温度変化量、およびサイクルの期間は、全て所望の汚染物除去量の程度に依存し、以下のように実験的に容易に決定できる。基板は、本発明の一回以上の密度変動サイクルの影響下におかれ、成された清浄の程度を判断するために調べられる。基板は、視覚的ないしは顕微鏡的手段により、又は米国材料試験協会、スタンダードE595（American Society for Testing and Materials, Standard E595）の“全質量損および集められた揮発性凝縮可能材料”（“Total Mass Loss (TML) and Collected Volatile Condensable Material (CVCM)”）のような検査により調べることができる。得られる

結果により、選択された処理パラメータを、変化することができ、汚染物除去の程度による効果が判断される。このデータから、微粒子の清浄の要求に対する最適な処理パラメータが決定される。代わりに、排気ガス溶剤を分析して、そこに含まれる汚染物の量を決定することも可能である。この目的のために、重量分析法、分光分析法ないしはクロマトグラフィーを使用することができる。汚染物除去の程度は、様々な処理パラメータと相互的に関係し、使用されるべき最適な状況を決定する。有用と判断されてきた典型的な処理パラメータは、臨界温度以上の温度を 5 から 100 K だけ変動すること；臨界温度より低い温度を 5 から 25 K だけ変動すること；および、上述の極温の間の臨界温度を通して温度を変動することであるが、これらに制限するものではない。

【0014】本発明の第 1 の実施例の清浄工程におけるステップを示したフローチャートが図 2 に示される。この工程は、清浄されるべき基板を含む清浄容器において実行される。様々な清浄容器が以下に詳細に説明される。図 2 に示されるように、清浄容器が、まず、不活性ガスもしくは清浄工程で使用されるべきガスないしはガス混合物によりパージされる。それから圧力容器中の温度は、ガスないしはガス混合物の臨界温度（亜臨界温度(subcritical)）より低い、あるいはより高い、又はガスの臨界温度（超臨界温度(supercritical)）に等しい温度に調整される。清浄容器は、続いてガスないしはガス混合物に対する臨界圧力より大きい圧力またはそれに等しい圧力に加圧される。この点で、ガスは、高密度の流体（すなわち、高密度の相ガス）である。前述のように、高密度の流体の密度が、照射の種類、照射期間及び／又は照射照度を変えて、所定の範囲をわたり汚染物及び／又は基板に接触する高密度流体の温度を変化させることにより、二つ以上の値の間で変動しすなわち変化する。照射、温度、圧力およびガス流速の制御が、既知の方法を用いるコンピュータ制御の下で最良に行われる。変動が終了した後、清浄容器は減圧され、処理された基板が取り除かれ、まとめられて、更に処理される。

【0015】宇宙の環境において使用される基板を清浄するとき、高密度流体がその環境に残存すると、高密度流体自身が汚染物となるおそれがある。従って、宇宙で使用されるべき基板は、高圧の高密度流体清浄工程の後に更に熱真空ガス抜き工程を受ける。清浄容器がおよそ 1 トール（ミリメートルエッチジー）の真空中に減圧され、完全にハードウェアをガス抜きしてハードウェアから余ったガスを取り除くために、およそ 395 K（250° F）の温度が、所定の（すなわち、予め計算された）時間周期に対して与えられる工程が図 2 に示される。清浄工程が終了した後の清浄容器は、例えば引張強さのような基板の物理的特性が安全であるように定められた速度で減圧される。高分子材料のような種類の基板においては、清浄工程の終了時に内部に残る高密度流体

の体積が大きい。従って、減圧中に、内部の隙間に生じるガス分子容が猛烈に変化する。ポリマーからのガス流出速度が、温度、ガス化学特性、分子容、高分子化学特性のような多くの要素に依存して制限される。ガスの膨張により生じる内部応力を緩和するために、清浄容器の流体の環境が、減圧の前に、比較的一定の分子容を維持しながら、高密度ガスで置換して変化される。この置換ガスは、高密度の相ガスの拡散速度よりも高い拡散速度を有するように選定される。高密度ガスを置換する工程は、高分子材料が清浄されているときの任意の工程として図 2 に示される。例えば、二酸化炭素のような無極性高密度の相の清浄流体が、ブチルゴムのような無極性ポリマーを清浄するのに使用された場合には、亜酸化窒素のような極性流体が、ポリマーの気孔から全体的に容易に拡散するために、減圧前に無極性高密度流体を置換するのに使用されるべきである。代わりに、高密度の相ヘリウムが高密度の相ガス清浄流体を置き換えるために用いられることもでき、それは、ヘリウムが減圧中に全体としてポリマーから急速に拡散することを理由とする。

【0016】本発明は、様々な材料で形成された様々な基板を清浄するために用いられる。この工程は、分解を必要とせず、コンピュータチップ及び部品、集積回路の部品および複合のハードウェアの清浄に特に適している。例示的な清浄の応用が、コンピュータチップから有機および無機粒子及び／又は膜を取り除く；コンピュータチップから微量の金属および金属酸化物を取り除く；結合したコネクタ、ケーブルおよび基礎となる回路板を撓ませる；基板からホトレジストを取り除く；綿すなわちフォームチップ綿棒、ワイパー、グローブ等の清浄器具の汚染除去；複合的なハードウェアの脱脂；電子光学レーザーの汚染除去、およびポンプ、変圧器、リベット、絶縁材、ハウジング、線形ベアリング、光学卓上組立体、熱パイプ、スイッチ、ガスカートおよび活性金属注型品を含む宇宙船の複合的なハードウェアの汚染除去を行う。本発明により基板から取り除かれることができる汚染材料は、オイル、グリース、潤滑剤、はんだフラックスの残余、ホトレジスト、無機材料ないしは有機材料を含んだ微粒子及び／又は膜、微量の金属及び金属酸化物、接着剤の残余、可塑剤、未反応モノマー、染料または誘電流体を含むが、これらに限定するものではない。基板は、単一ないしは複合的な構成を有することができ、別の方法によっては清浄することが困難な、隙間に生じる空隙を含んでもよい。さらに、基板は、微粒の物質による形態をとり、また細かく分割された材料による形態をとることも可能である。本発明は、脱脂、テープの残余の除去および機能液の除去等の全体の清浄工程の用途を有し、複合的なハードウェアを清浄度の高いレベルに正確に清浄するのに非常に適している。

【0017】本発明の別の実施例によると、高密度の相ガスの混合物が、汚染物及び／又は基板に関連する特殊

な溶媒特性および照射吸光特性を有するように配合される。高密度の相ガスないしはその混合物の照射特性は、その波長において、ガスまたはその混合物が好ましくは照射エネルギーを吸光しないことである。高密度の相ガスとして有用なガスの照射特性は、良く知られており、従来技術の範囲である。例えば、酸素は180から186 nmの波長を有するエネルギーを吸光することが知られている。ニュージャージー州プリンストンのD. Van Nostrand Co., Inc.,における、分子スペクトルおよび分子構造 III. 多原子分子の電子スペクトルおよび電子構造

(Molecular Spectra and Molecular Structure のIII. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules) のpp.273, 597-598 (1967)の、様々なガスの照射特性に関する記載の一部を参照されたい。溶剤特性に関して、例えば、高密度の相の二酸化炭素が、水素結合せず、はんだフラックスにおいて共通の成分であるアビエチン酸のような水素結合化合物に対して貧弱な溶解性を示すことが知られている。米国特許第5,013,366号によると、水素結合化合物である10から25パーセントの無水アンモニアをドライリキッド二酸化炭素に加えると、後者の溶解化学作用が、高密度流体システムの全体の溶解度パラメータを大きく変えずに、水素結合をもつように変更される。無水アンモニアガスが、二酸化炭素ガスに配合されて、液体状態、すなわち亜臨界の状態もしくは超臨界状態の密度に圧縮される。CO₂ およびNH₃ の高密度流体の配合物が、様々な基板からの可塑剤のような極性の配合物を取り除くのに有用である。水素結合力を処理するのに加えて、二酸化炭素/アンモニアの高密度流体配合物が、イオン化合物を溶解し、電子ハードウェアからのイオンフラックスの残留物を取り除くのに有用である。この特別な高密度の相の溶剤配合物は、さらに、環境に受け入れられ、大気中に排出できるという利点を有している。別の水素結合しない高密度の流体を用いても同様の配合物が生成でき、例えば、アンモニアと亜酸化窒素またはアンモニアとキセノンの配合物がある。

【0018】図3は、本発明の処理を実施するシステムを例示したものである。このシステムは、高圧清浄チャンバすなわち容器12を備える。基板が、図4(A)ないしは図4(B)に示される装着ラック上のチャンバ12において配置される。チャンバ12内の温度は、清浄容器を取り囲む冷却システム(図示せず)と組み合わせて用いられる電源ユニット16により電力を与えられる外部ヒータ組立体により制御される。冷却剤は冷却剤ライン20を通じて冷却剤リザーバ18から、高圧容器12を取り囲む冷却剤ジャケットまたは別の適当な構造(図示せず)に導かれる。清浄工程で用いられる高密度の流体は、圧力ポンプ24および入口ライン25を通じてガスリザーバ22からチャンバ12に送られる。そのシステムは、バッチ式の清浄すなわち連続する清浄に

して作動できる。バッチ式の清浄に対して、チャンバ12が所望のレベルまで加圧され、この高密度の相ガスの温度が高密度の相ガスの臨界温度より高く調整される。清浄工程が終了した後、汚染物を含んで生じる高密度の流体が、排気ライン26を通じてチャンバ12から取り除かれる。清浄容器は、高密度の相ガスにより再加圧されることができ、また清浄工程の間に所望の回数だけ減圧することができる。排気ラインは、排気ガスから流入した汚染物を取り除く分離器28に接続されることができ、それによって高密度の相ガスを再循環することができる。照射サイクルにより密度が続けて変動し、上述の減圧および再加圧が、基板の所望のレベルの清浄度を達成するために行われる。

【0019】連続する清浄工程に対して、高密度流体が、ポンプ24により、汚染されたガスがライン26を通じて取り除かれるのと同じ速度でチャンバ12に供給され、チャンバ12の圧力を臨界圧ないしはそれ以上の圧力に維持する。このタイプの工程は、汚染物及び/又は基板に接触するチャンバ12内の高密度流体の密度を照射サイクルを通じて変化している間に汚染されたガスを連続して取り除く。図3に示される例示的なシステムの動作は、メニューで駆動する高度プロセス開発および制御(APDC)ソフトウェアを利用するコンピュータ30により制御される。チャンバ12の温度および圧力のようなアナログ入力、矢印32で示されるようにコンピュータ30により受け取られる。コンピュータは、矢印33で示されるようにデジタル出力を出力して様々なバルブ、加熱および冷却システムを制御し、チャンバ12および照射システム内の所望の圧力および温度を維持する。コンピュータに対する様々なプログラムは、清浄される特定の基板の化学的成分および幾何学的構成、除去される汚染物、特定の高密度の流体清浄ガスまたはガス混合物、および所望の最終生成物の清浄度を達成するのに必要な清浄時間に依存して変化する。

【0020】図2および3を参照すると、例示する清浄工程が、まず基板を清浄容器、すなわちチャンバ12に配置する。チャンバ12は、清潔でドライな不活性ガスすなわちリザーバ22からの清浄ガスで満たされ、バジされる。それからチャンバ12の温度が、電力ユニット16から電力を供給される外部の加熱器(図示せず)およびジャケットシステムを通じて外部から与えられるリザーバ18からの冷却剤とを利用して調整され、清浄ガスまたはガス混合物の臨界温度に等しいかあるいはそれより大きい温度を生成する。チャンバ12はポンプ24を用いて、特定の高密度の相ガス清浄流体に対する臨界圧に等しいかあるいはそれより大きい圧力に加圧される。一旦チャンバ12の圧力が臨界圧以上の所望点に達すると、ポンプ24が連続的に作動し、一定の圧力を維持している間に、排気ライン26が高密度の流体をチャンバ12を通して連続して流すために開放される。代替

的には、排気ライン26が、バッチ処理を行うために、汚染物を除去する一定の圧力降下で、充分な時間の後に開放されることもできる。本発明の第1の実施例によると、高密度の流体の清浄動作の向上は、基板を照射に曝すことにより行われる。照射は、基板及び／又は汚染物の分子を励起して、それらの温度を上昇させ、それによって基板及び／又は汚染物に接触する高密度の相ガスの温度を上昇し、高密度の相ガスの密度を変化させる。この密度の変動すなわち変化は、例えば微粒子の汚染物を移動することによって、汚染物を取り除く。

【0021】この照射により清浄を向上させるための例示的な清浄容器が、図5(A)および図5(B)の符号80で示されている。清浄容器80は、取外し可能な容器カバー84を有する容器82、角度付きボアを有してチャンバ内の混合を向上させるガス溶剤搬送ポート86、および溶剤排気ポート88を備える。内面90は、好ましくは照射-反射ライナーを備える。様々な照射、例えば180ナノメートルから350ナノメートルの波長を有する紫外線、351ナノメートルから900ナノメートルの波長を有する可視光、および900ナノメートルから41000ナノメートルの波長を有する赤外線を使用することができる。好ましい照射は、紫外線(UV)である。紫外線は、大体190から350ナノメートルの範囲で、従来の水銀アークランプ92により発生される。キセノンフラッシュランプも適当である。ランプの動作は、パルス化したものか連続的なものかのいずれかである。チャンバ深くに延びて光伝送効果を有する高圧石英窓94が、容器カバー84において与えられ、それを通じて照射が清浄チャンバ96に向けられる。清浄チャンバ96内の温度制御が、外部加熱器および冷却ジャケット(図示せず)により与えられる。容器82およびカバー84が、従来の材料、すなわち使用される高密度流体と化学的に相溶性を示し、工程を実施する圧力に耐えられる充分な強度を有するステンレス鋼あるいはアルミニウムのような材料により作られる。

【0022】本発明に従って、図4(A)および図4(B)が、清浄されるべき基板を装着し保持するのに使用されるラックの二つの例を示す。図4(A)は垂直の構成を示し、図4(B)は水平の構成を示す。図4

(A)および図4(B)において、以下の要素、チャンバすなわち圧力容器12、ガス入口ライン25およびガス排気ライン26は、図3に示されたものと同一である。棚15を有するラック13が、本工程によって処理されるべき基板17を保持するために与えられる。ラック13および棚15は、使用される高密度の流体に化学的に相溶性を示し、且つ照射を吸光せず、更に本工程を実行するのに必要な圧力に耐えうるに充分な強度を有する材料で生成される。ラックおよび棚の好ましい材料は、ステンレス鋼ないしはテフロンである。棚15は、孔で構成され、メッシュとされてもよく、高密度の流体

の流れを妨げず、基板及び／又は汚染物からの熱伝達を良くする。ラック13は、円筒形状ないしは矩形状のような適切な形状をとることができ、用いる特定の圧力容器と両立できるように構成される。図4(A)の垂直な構成は、図5(A)および図5(B)で示される種類の圧力容器に有用であり、図4(B)の水平の構成は、水平圧力容器に有用である。図4(A)に示されるように、容器12の底部の上にラックを持ち上げるために、脚すなわち“スタンドオフ”21が与えられる。図4

(B)に示されるように、ラックがスタンドオフ(図示せず)上に保持され、流体流を妨げないように、チャンバの上部半分に位置づけられる。図4(A)および図4(B)の両方の構成において、メタノールないしは過酸化水素のような選択した材料を付加することによって高密度の相ガスを変更する手段を提供するために、任意にリザーバ19を付け加えることができる。リザーバ19は、浅い矩形状または円筒状のタンクからなる。基板がチャンバ12に装着されるとき、改質剤がリザーバ19に入れられる。改質剤は、制御されて放気するために、自由に動く液体であってよく、またスポンジのような吸収材料に含まれてもよい。改質剤の蒸気は、システムの作動中に液体からチャンバ12の残余部分に放気される。改質剤は、高密度の相ガスの一定の化学的特性を向上しあるいは変化させるために選択される。例えば、無水アンモニアをキセノンに加えることにより、キセノン単独では示さない水素結合の化学的性質を示す混合物が生成される。同様に、改質剤は、エチルアルコール、水、酸、基剤ないしは酸化物のような液体改質剤を使用して、酸化能力を提供し又は高密度の相ガスの能力を低減するために用いられてもよい。

【0023】本発明の第2の実施例において、密度を変動する間の高密度流体の清浄作用が、清浄領域に超音波エネルギーを与えることによって向上させることができる。適当な高圧清浄およびソニファイヤ(sonifier)60が図6に示される。ソニファイヤ60は、一端に取外し可能な囲い64、および他端に超音波トランスデューサ66を有する円筒状容器62を備える。トランスデューサ66は、電力リード68によって適当な電源に接続される。そのようなトランスデューサは、例えばカリフォルニア州ロサンゼルス社のDelta Sonicsにより、商業的に利用可能となる。ガス溶剤搬送ライン70が、高密度の流体溶剤を清浄領域74に導入するために与えられる。排気ライン72が汚染された高密度の流体を取り除くために提供される。本発明によると、ソニファイヤ60が、密度が変動している間、音響エネルギーを高密度の流体に加えるように作動する。加えられる周波数は、およそ20から80キロヘルツの範囲である。周波数は一定に保たれることができ、好ましくは20から80キロヘルツの範囲にわたる前後で変動される。超音波エネルギー(ソニフィケーション(sonification))の使用は、高

密度の流体において、ワックス、モノマーおよびオイルのような大きい汚染物を溶解し及び／又は懸濁する目的で、清浄力を増大する。さらに、高周波数の音波バーストを伴う音波清浄器の動作が、高密度の相ガスおよび基板を攪拌し、汚染物と清浄される基板の間の結合の破壊を促進する。それらは別個に用いられるが、変動する密度と組み合わせるとソニフィケーションを使用すると、ソニフィケーションがチャンバ壁を清潔にし、抽出されもしくは移された汚染物を取り除くのに役立つという更なる利点が生じる。

【0024】図4-6に示された清浄容器は単なる例であって、本発明の工程を実行するために、清浄容器の別の可能な構成を使用することもできる。例えば、必要な温度制御を行うために、様々な外部および内部に加熱および冷却素子を使用することができ、高密度の流体の密度を変動するために、様々な照射源が使用されることもできる。本発明の第3の実施例によると、高密度の流体が、第1の高密度の相の流体およびドーパントの混合物からなることができる。高密度の相の流体は、ドーパントのキャリアとして役立つ。ドーパントは、選択的な反応を行い、基板表面及び／又は汚染物に引き付けられる。ドーパントは、ある一定の照射に高感度を示す化学基を含む。従って、このような照射に曝されると、これらの化学基が、ドーパントの分子を励起し、基板および汚染物の温度を、それらに接触する高密度の相ガスの温度とともに上昇させる。この温度の上昇が密度を変動して微粒子の汚染物を移動させ、及び／又は、基板の表面で高密度の相ガスの溶解特性を高める。上述のように、使用される照射の種類が、存在する基板および汚染物に依存する。このことを考慮して、使用される種類の照射を吸収しないか、吸収しても基板及び／又は汚染物の吸収割合よりもかなり低い高密度の相ガスが選択される。代替的に、高密度の相ガスと基板の両方及び／又は汚染物のいずれもが使用される種類の照射に反応しないとき、ドーパントを高密度の相ガスに加えることができる。いずれの場合であっても、その目的は、汚染物及び／又は基板の温度を選択的に上昇して、それらに接触する高密度の相ガスの密度を変動させることである。基板の表面に対して法線方向に、高密度の相ガスの温度勾配および密度勾配が存在する。これにより、一旦基板から移されないしは取り除かれた汚染物の、拡散による高密度の相ガスへの運搬が促進される。この熱勾配は“溶解領域”を与え、その領域とは、ある汚染物ないしは汚染基を助ける別個の溶解の範囲であり、その範囲により汚染物除去工程が向上する。

【0025】本発明で用いられる照射の種類は、紫外線、可視光、赤外線およびそれらの組合せを含む。パルス化された場合には、パルス速度が5 Hz から 100 kHz で、ミリ秒からナノ秒のオーダーのパルス幅が使用される。照射の種類は、選択された所望の高密度の相ガ

スに基づいて選択され、また逆に、好ましくは高密度の相ガスが、選択された照射を吸光しないように選択される。基板ないしは汚染物は、選択される照射が、応答すなわち照射を吸光するように選択する。例えば、銀表面は、250 ナノメートルと等しい波長またはそれより小さい波長を有する照射を吸光する。アルミニウムは、およそ190 から 250 ナノメートルの波長を吸光する。従って、190 から 250 ナノメートルの波長を有する紫外線が好ましい。ドーパントに関して、上述の種類の照射に反応するドーパントに結合する様々な化学基が、例えば二重結合および三重結合の芳香族ないしは多層結合基を通常含む。適当で有用なドーパントの例として、ベンゼン、アセチレン、フタロシアニンおよびペルフルオロポリエーテルが含まれる。それらの基は、紫外線及び／又は可視光を吸光する。赤外線を吸光する基は、従来において知られている。

【0026】微粒の汚染物を取り除くために相変化を経る高密度の相に関して、基板の表面で固体もしくは液体の相変化を経ることは、(1) 密度変化による高密度の相ガスの乱流を向上し、(2) 汚染物に関し、汚染物と基板表面の間の高密度の相ガスの引き付け特性を変化する。それらは、汚染物を基板表面に生じさせ、汚染物、特に微粒の汚染物の除去を向上する。さらに、そのような現象を利用するために、小さい温度変化によりこの相転移が関連する密度の変動とともに生じるように、固体／液体相の境界ないしは固体／高密度の流体の境界の付近で作動するのが好ましい。本発明は、単一の工程で、与えられた基板から一つ以上の汚染物を取り除く効果的な方法を提供する。本発明により取り除かれる種類の汚染物は、様々な構成要素をとることができ、基板も、化学的構成および物理的構造において様々に変化することができる。本発明の工程は、ガasket、絶縁物、ケーブル、金属注型品、熱パイプ、ベアリング、リベット、電気部品およびコンピュータ部品を含んだ地上および宇宙空間の両方の環境に対して、構造および材料の製法に幅広い応用を有する。用いる特別な清浄用流体および密度を変動する状況が、除去が望まれる特定の汚染物に依存して変化する。本工程は特に、複合的なハードウェアの内部および外部表面の両方からグリースおよびオイルを取り除くのに非常に適している。

【0027】本発明の実施例に関して説明してきたが、開示は単なる例であって、様々な代替、修正および変更が本発明の範囲内で行われることを、当業者は気付くべきである。例えば、本明細書で参照したパレン (Palen) による米国特許第 5,313,965号が、その処理領域 (14) において照射システムを組み込むように変更できる。従って、本発明は発明の詳細な説明に記載された事項に制限されるべきではなく、特許請求の範囲に記載した事項によって画されるべきである。以上の記載に関連して、以下の各項を開示する。

- (1) 基板から汚染物を取り除く方法であって、
 (a) 前記汚染物を含む前記基板を清浄容器に配置し；
 (b) 前記清浄容器において、高密度の相ガスの臨界圧以上の圧力で、前記汚染物を含む前記基板を、前記高密度の相ガスに接触し；
 (c) 一つ以上の前記汚染物を取り除くのに十分な時間になつて、前記基板および前記汚染物の温度を変化することによって前記基板および前記汚染物に接触する前記高密度の相ガスの密度を変動するステップを有する方法。
- (2) 複数回にわたり温度を変化することを特徴とする(1)に記載の方法。
- (3) 前記基板および前記汚染物を照射して温度を変化し、その照射が、前記高密度の相ガスにより実質的に吸光されないことを特徴とする(1)に記載の方法。
- (4) 前記高密度の相ガスが、第1の高密度の相ガスと、前記照射により励起される第1の化学基を有するドーパントの混合物からなり、前記ドーパントが前記汚染物と化学的に結合して前記汚染物の除去を向上させ、前記第1の高密度の相ガスが前記ドーパントのキャリアとして作用することを特徴とする(3)に記載の方法。
- (5) 前記ドーパントが、ベンゼン、アセチレン、フタロシアニン、ペルフルオロポリエーテルから選択されることを特徴とする(4)に記載の方法。
- (6) 前記高密度の相ガスが、二酸化炭素、亜酸化窒素、アンモニア、ヘリウム、クリプトン、アルゴン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、プロピレン、テトラフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ヘキサフルオリド硫黄、ペルフルオロプロパンおよびそれらの混合物から選択されることを特徴とする(1)に記載の方法。
- (7) 前記高密度の相ガスが、水素結合配合物の充分な量と非水素結合配合物との混合物であり、それによって前記混合物における水素結合溶解特性を与えることを特徴とする(1)に記載の方法。
- (8) 前記基板が、金属、有機配合物、および無機配合物を含むグループから選択された材料であることを特徴とする(1)に記載の方法。
- (9) 前記基板が、コネクタ、フルオロシリコンシール、フェライトコアおよび綿を先端につけた塗布装置における半導体基板、集積チップ、複合的なハードウェア、金属注型品および印刷配線板を含むグループから選択されることを特徴とする(8)に記載の方法。
- (10) 前記汚染物が、オイル、グリース、潤滑剤、はんだフラックスの残留物、ホトレジスト、接着剤残留物、可塑剤、未反応モノマー、無機微粒子、有機微粒子、無機膜、有機膜、微量の金属および微量の金属酸化物を含むグループから選択されることを特徴とする(1)に記載の方法。
- (11) 前記汚染物を含む前記高密度の相ガスが、間断

なく前記清浄容器から取り除かれ、前記清浄容器の圧力を前記臨界圧以上に維持するのに充分な量の高密度の相ガスにより取り替えられることを特徴とする(1)に記載の方法。

(12) ステップ(c)の間に、前記照射が、紫外線、可視光、赤外線およびそれらの組合せを含むグループから選択されることを特徴とする(1)に記載の方法。

(13) 前記照射が、190から350ナノメートルの範囲内の波長を有することを特徴とする(12)に記載の方法。

(14) ステップ(c)の間に、前記高密度の相ガスと、前記汚染物を含む前記基板が、超音波エネルギーに曝され、前記基板からの前記汚染物の除去を向上することを特徴とする(1)に記載の方法。

(15) 単一の工程で基板から汚染物を取り除く工程を開示する。清浄されるべき基板は、高密度の相ガスと、その臨界圧以上の圧力で接触する。汚染物および基板と接触する高密度の流体の温度を選択的に変化することによって、汚染物および基板と接触する高密度の相ガスの密度が、変動すなわち変化される。汚染物および基板は、高密度の相ガスにより吸光されない照射で繰り返して照射される。この繰り返す方法は、段階状、ランプ状またはパルス状であつてよい。照射により汚染物及び／又は基板の温度が上昇し、汚染物と接触する高密度の相ガスにおける温度変化および結果として生じる密度変化に選択的に影響する。高密度の相ガスの残留物はほとんど影響を与えない。密度の変化により、微粒子の汚染物、特に1/2ミクロンよりも小さい汚染物を基板の表面から移動させる。さらに、各密度で、高密度の相ガスが、異なる凝集エネルギー密度ないしは溶解度特性を処理する。従つて、高密度の流体のこの密度変動は、異なる溶剤を用いる必要なく、基板から様々な汚染物を取り除く。代わりに、ドーパントを高密度のガス相に加えてもよく、汚染物及び／又は基板に結合し、接着する。ドーパントは、照射に高感度であり、汚染物及び／又は基板を加熱する。

【図面の簡単な説明】

【図1】好ましい高密度の相ガスの例として二酸化炭素(CO₂)の状態図であつて、本発明において、密度と、温度および圧力の対応する曲線を示す。

【図2】本発明の一例である工程を説明するフローチャートである。

【図3】本発明の一例のシステムを示す。

【図4】(A)は、本発明に従つて、清浄すべき基板を装着および保持するのに使用するラックの一例を示し、

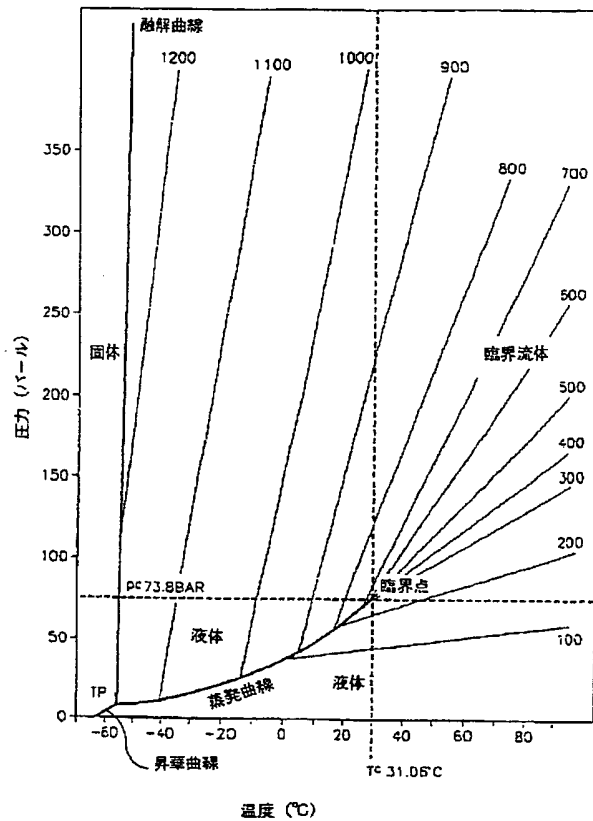
(B)も、本発明に従つて、清浄すべき基板を装着および保持するのに使用するラックの一例を示す。

【図5】(A)は、本発明の第1および第2の実施例の清浄工程の間に高密度の相ガスを通じて汚染物及び／又は基板を照射する際に用いる清浄容器の一例を示し、

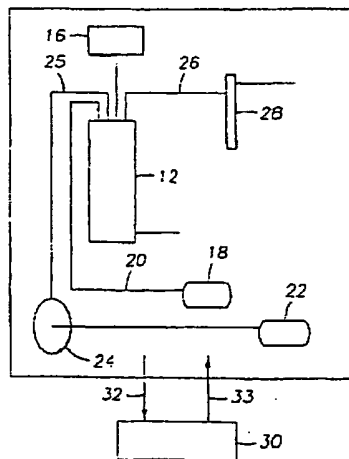
17

(B) も、本発明の第 1 および第 2 の実施例の清浄工程の間に高密度の相ガスを通じて汚染物及び／又は基板を照射する際に用いる清浄容器の一例を示す。

【図 1】



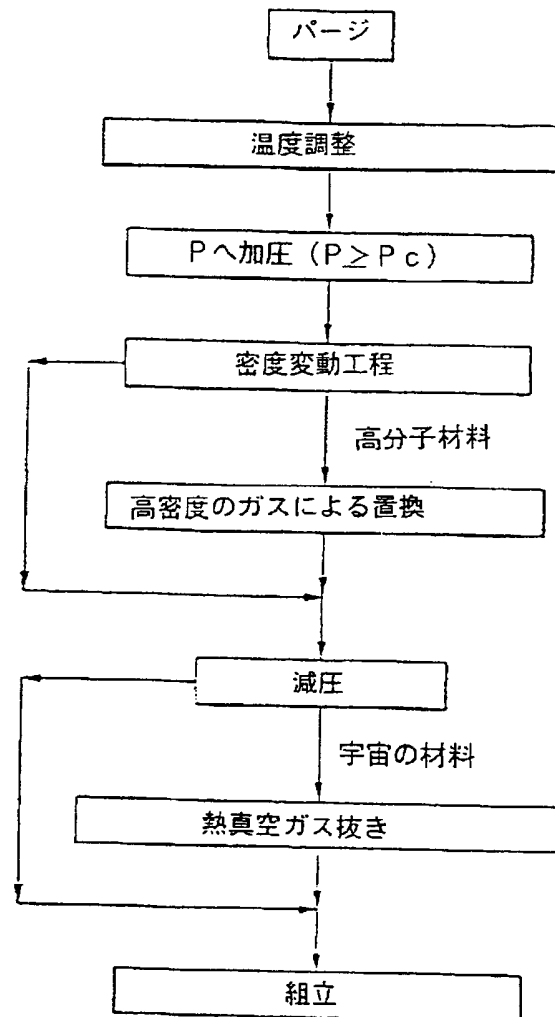
【図 3】



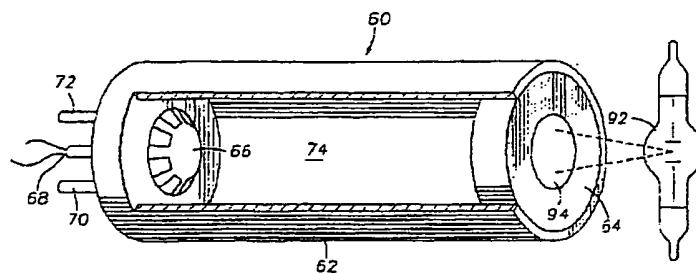
18

【図 6】 本発明の第 3 の実施例に従って、清浄中に音響エネルギーを印加する際に使用する清浄容器の一例を示す。

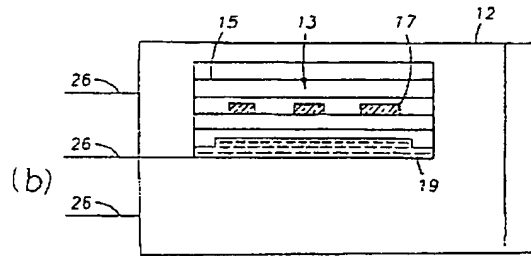
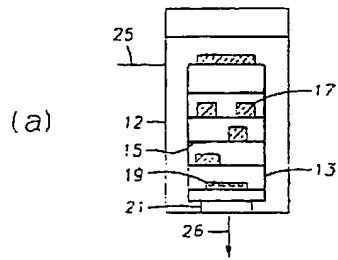
【図 2】



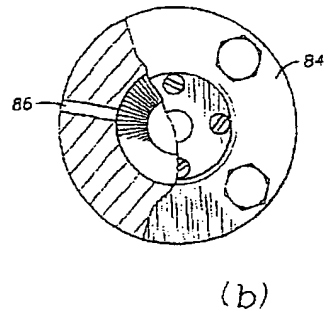
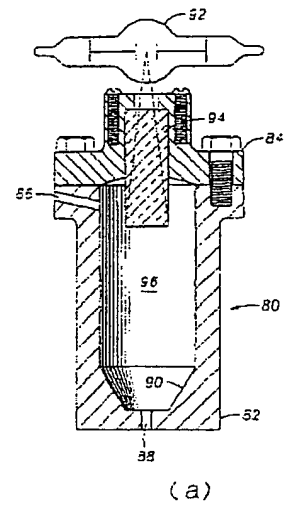
【図 6】



【図 4】



【図 5】



THIS PAGE BLANK (USPTO)